⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-67446

@Int.Cl.4	識別記号	厅内整理番号	◎公開	昭和60年(1985)4月17日
C 07 C 69/675 67/10		6556-4H		
C 08 G 63/08 // B 01 J 27/02 31/02	102	6537-4 J 7059-4 G 7059-4 G	審査請求 未請求	発明の数 1 (全 5 頁)

図発明の名称 カプロラクトンポリエステル不飽和単量体の製造方法

②特 関 昭58-175194

20出 願 昭58(1983) 9月24日

名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式 砂発 明 児 会社研究所内 ⑫発 者 加 博 名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式 会社研究所内 Ξ 木 利 郎 東京都港区西新橋1丁目14番1号 東亞合成化学工業株式

会社内

⑪出 顋 人 東亞合成化学工業株式 東京都港区西新橋1丁目14番1号

会社

明細、白

1. 発明の名称

カプロラクトンポリエステル不飽和単量体の 製造方法

2. 特許 樹木の幼頭

1 カルポキシル基を有するラジカル重合性不 飽和単盤体と・ーカブロラクトンを、酸性触媒 の存在下で反応させることを特徴とするカブロ ラクトンポリエステル不飽和単量体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカプロラクトンポリエステル不飽和単 量体の製造方法に関するものである。

従来、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、βーメタクリロイルオキシエチルコハク酸、βーメタクリロイルオキシエチルフタル酸、βーアクリロイルオキシエチルマレイン酸、βーアクリロイルオキシエチルマレイン酸、βーアクリロイルオキシエチルフタル酸など

が知られている。これらカルボキシル基を有する ラジカル重合性不飽和単量体は、熱硬化性強料、 接着剤、紙加工用コポリマーの改質剤、架橋剤、 繊維処理剤などの原料又は中間体として極めて広 範囲の用途に用いられているが、各々の用途に最 も適したカルボキシル基を有するラジカル重合性 単量体の種類を慎重に選択する必要がある。

一般に末端にカルボキシル基を有するボリエステル不飽和単量体を合成する方法としては、ローステルで飽和単量体を反応させる方法、ロースラジカル重合性不飽和単量体を反応させる方法、ローボリエステルジカルボンととドロロでは、カーボリエステルジカルが全体を存在をであるラジカル重合性不飽和単量体を存するラジカル重合性不飽和単量体及びエボキシルを有する方法などが知られている。しかし、これらの方法によると、ラジカル重合性官がある。又は、2個人つたものなどが副生成物として多数に生じる欠点を有している。又、別の方法としてカルボキシル基を有するラジカル

近合性不飽和単位体の金属塩例えばアクリル酸ナトリウムとの一ハロゲノカルボン酸例えば 6 ークロルカプロン酸を反応させる方法もあるが、この方法は原料となるの一ハロゲノカルボン酸の製造工程が多く、またラジカル重合性官能基を 2 個以上導入するには複数の工程を必要とし、さらに副生するハロゲン化金属塩との分離工程も必要となり、工業的製造方法に至つていないのが現状である。

本発明者らは従来のこれらの欠点に鑑み鋭意研究した結果、カルポキシル基を有するラジカル頂合性不飽和単遺体と e ーカブロラクトンとを酸性触媒の存在下で反応させることにより、カブロラクトンポリエステル不飽和単量体が得られることを見出し本発明を完成するに至つたものである。

本発明によれば、原料として用いるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単世体がもつラジカル取合性官能基の数と同一のラジカル重合性官能基を有するカプロラクトンポリエステル不飽和単量体を製造することができ、特にカルボキ

シル基を有するラジカル面合性不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸を用いた場合には、ラジカル面合性官能基を全く含まない化合物や2個以上含む化合物を生成させることなく、ラジカル頂合性官能基を必ず1個含むカブロラクトンポリエステル不飽和単量体を製造することができる。 符られたカブロラクトンポリエステル不飽和単量体は、反応性に富むカルポキシル基を片末端に有し、さらに、このカルポキシル基から遠く離れたところにラジカル重合性不飽和基があるという特優をもつている。

本発明で使用されるカルボキシル基を有するラ ジカル重合性不飽和単量体としては、アクリル酸、 β-アクリロイルオキシエチルコハク酸、β-ア クリロイルオキシエチルフタル酸、β-アクリロ イルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸、β -メタクリロイルオキシエチルコハク酸、β-メ タクリロイルオキシエチルフタル酸、β-メタク リロイルオキシエチルフタル酸、β-メタク リロイルオキシエチルマレイン酸、イタコン酸、 マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル

(アルキル基の炭米数 1~12)などが挙げられるが、これらのうちアクリル酸、メタクリル酸が好に好ましい。カルボキンル基を有するテンカルを付する・・カブロラクトンの使用量は、目的物の分子量に応じて決まる量であり、また特に触媒盤、溶媒の種類、溶媒はによつて影響を受けるが、カルボキンル基を有するラジカル重合性不飽和単量体100重量部(以下単に部と称する)に対して50~2000部が好ましい。

本発明で使用しうる似性触媒としては、塩化
アルミニウム塩化第二スズなどのルイス酸及び破
酸、Pートルエンスルホン酸、ペンセンスルホン
酸、スルホン酸型イオン交換側脂などのブレンス
テッド酸が挙げられるが、反応液に溶解する触媒
がよく、旋酸、Pートルエンスルホン酸、ペンセ
ンスルホン酸が好ましい。酸性触媒の使用量はカ
ルがキシル基を有するラジカル直合性不飽和単量
休100部に対して01~50部が好ましく、1
~20部がさらに好ましいが、スルホン酸型イオ

ン交換樹脂を用いる場合には硫酸、P – トルエン スルホン酸等に比べ多量必要とする。

本発明において使用しうる裕似としては、酸性 触媒、ペーカプロラクトン及びカルポキシル基を 有するラジカル取合性不飽和単位体と反応しない ものであり、具体的にはペンゼン、トルエン、キ シレン等の芳香族炭化水紫が挙げられる。また無 裕似でも製造することができる。

本発明のカプロラクトンポリエステル不飽和単世体の製造方法を具体的に述べると、カルポキシル恋を有するラジカル配合性不飽和単量体100 部に対し酸性触媒01~50部及び必要に応じて取合防止剤として例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、BHTなどを001~05部加え、反応温度40~150で好ましくは60~130でで・カプロラクトンを一括又は連続的に加えて反応させる。裕謀の役としては反応液中0~95重量分の機度で使用できる。カプロラクトンポリエステル不飽和単性体を含む反応液から中和、吸着等の処理により酸性触媒を除

去し、又必要に応じて水洗、蒸削等の操作によりカプロラクトンボリエステル不飽和単量体の単一品又はモーカプロラクトンの付加モル数の異なる混合物が得られる。得られたカプロラクトンポリエステル不衡和単量体の構造は、NMR、元素分析、GPC、酸価、二重結合の測定などにより同定確認することができる。

本発明によれば、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単址体に含まれるラジカル重合性官能基を有するカプロラクトンボリエステル不飽和単量体が短かい工程で工変的に容易に製造することができ、得られたカプロラクトンボリエステル不飽和単量体が気がられたカプロラクトンボリエステル不飽和単量体は、ラジカル重合性不飽和基を1個有し、また末端にカルボキシル基を有しているので、これを利用して無硬化性強料、接着剤、架橋剤、エマルジョン安定剤、分散剤、乳化剤などの原料、中間体として広範囲な応用が期待される。

以下に尖槌例をあげて本発明をさらに具体的に 脱明する。なお各例における部は取掛部を意味す

リレートについて物性を測定した。

得られた分析結果は次のとおりである。

帮助分析值 ; 4.01m 当世/9

二重結合の分析値 ; 4.11% 当量/9

ポリスチレン換算数平均分子量 ; 376

GPC分析 ; 据1図

たおGPC分析の分析条件は次のとおりである。

лэд ; G 3 0 0 0 H8 + G 4 0 0 0 Н8

裕 媒 ; THF

温度; 40℃

さらに各付加体の真の分子塩(Mw)と ポリスチレンの分子損(Ms) との間の相関をみたところ、

Mw = 27 + 0.58 Ms

となりこれにより数平均分子社245となる。

元架分析 ; C 5 9.2%

H 7.8%

NMR分析 ; 部 2 図

また得られたカプロラクトンポリエステルアクリ レートの示性式は次のようである。 る。

與施例 1

機拌機競旅冷却器、稿下ロート、温度計を備えたガラスフラスコにアクリル酸144部、Pートルエンスルホン酸1水塩8部及び重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.08部を仕込み、液温を80℃に保ちつつ、稿下ロートよりェーカブロラクトン114部を4時間かかつて稿下反応させ反応を完結させた。反応液をガスクロ分析したところェーカブロラクトンの転化率は99.3%であつた。

得られたカブロラクトンポリエステルアクリレートの構造を確認するため、反応液中のPートルエンスルホン酸を105倍当量の10名NaOHメタノール液で中和を行ないロータリーエパポレーターにて過剰のアクリル酸を放圧下100℃で除去を行なつた。得られた反応液を沪過してカブロラクトンポリエステルアク

CH, =CH-C-O←CIL, CH, CH, CH, CH, C-O→H

 $(n = 1 \sim 4, \vec{n} \rightarrow 1.5)$

头施例 2.

酸性触媒として98% 嫌酸8部使用した以外は 失施例1と阿様にしてカプロラクトンポリエステ ルアクリレートを製造した。 得られた反応液をガ スクロ分析したところ c - カプロラクトンの転化 率は991%であつた。

酸価分析值 ; 3.91 专出/9

二直結合分析值 ; 3.85 w 当份/ ?

GPCによるポリスチレン換算数平均分子盤

; 405

時間昭60-67446(4)

は同じく実施例 1 において得られたカブロラクト ンポリエステルアクリレートのNMR分析のチャ ートである。

特許出顧人

取亞合成化学工業株式会社

尖扇倒 3

カルポキシル基を有するラジカル重合性不飽和 単位体としてメタクリル酸172部使用した以外 は災焔例1と间様にしてカプロラクトンポリエス テルアクリレートを製造した。得られた反応液を ガスクロ分析したところモーカブロラクトンの転・ 化単は992%であつた。

さらに実施例1と同様に特製したところカプロ ラクトンポリエステルメタクリレート95部を得 た。役られたカブロラクトンポリエステルアクリ レートについて契施例1と同様の分析を行なつた。 その結果は次のとおりである。

酸個分析值

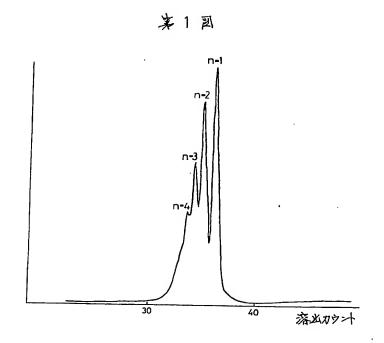
; 2.94♥当益/9

二重結合分析值 ; 2.88⇒当量/ 9

GPCによるポリスチレン換算数平均分子位

4. 図面の倒単な説明

第1図は災施例1において得られたカブロラク トンポリエステルアクリレートのゲルバーミエー ション(GPC)分析のチャートであり、第2図



特開昭60-67446(5)

